SUPPLÉMENT A LA NOTICE

SUR LES

TRAVAUX ET TITRES SCIENTIFIQUES

DE

M. E. BOUTY,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1891

SUPPLÉMENT A LA NOTICE

SUR LES

TRAVAUX ET TITRES SCIENTIFIQUES

DE

M. E. BOUTY.

Ce Supplément comprend exclusivement les travaux que j'ai publiés de 1885 à 1891.

Dans cet intervalle, j'ai présenté à l'Académie des Sciences près de vingt Notes. Treize d'entre elles se rapportent aux conductibilités électriques et notamment aux *lois de la conductibilité des électrolytes*. En 1887, j'ai proposé l'*application rationnelle de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques*. J'ai été suivi dans cette voie par plusieurs jeunes savants bien connus de l'Académie, et dont je m'honore d'avoir provoqué les recherches.

Mes travaux sur les *propriétés diélectriques du mica* ont éclairci quelques points obscurs de l'histoire des diélectriques. Elles ont eu pour conséquence immédiate un perfectionnement important des condensateurs étalons.

J'ai encore fait paraître divers Mémoires de moindre importance sur divers sujets touchant principalement à la *Thermodynamique*.

De 1885 à 1891, j'ai publié une quatrième édition entièrement refondue du *Cours de Physique* de mon illustre maître, M. Jamin. Enfin j'ai contribué de toutes mes forces, par la direction du *Journal de Physique* et par la publication dans ce Recueil de très nombreuses analyses critiques, à activer l'échange des idées entre les savants

français et étrangers et à stimuler, à leurs débuts, les jeunes physiciens déjà nombreux qui ont bien voulu me faire l'honneur de travailler sous ma direction.

RECHERCHES SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES ÉLECTROLYTES.

Les phénomènes de l'électrolyse, si intimement liés à la constitution moléculaire des corps, peuvent être examinés sous deux points de vue très différents : le premier et le plus communément adopté consiste à étudier les produits qui apparaissent aux électrodes; le second, que j'ai introduit et dont je voudrais démontrer toute la puissance, considère l'électrolyse au sein même de la masse liquide qui transmet le courant, et s'appuie exclusivement sur des mesures de résistance.

Le premier résultat des études que j'ai entreprises dans ce but en 1884 a été l'énoncé d'une loi nouvelle : *Les sels neutres possèdent en dissolution très étendue la même conductibilité moléculaire.* Par son importance philosophique, aussi bien que par les discussions qu'elle a soulevées à l'étranger, cette loi méritait d'être à nouveau l'objet d'une étude approfondie. Une multitude de questions de fait ou de méthode, qui s'y rattachent, appelaient aussi des recherches complémentaires que j'ai poursuivies de 1885 à 1889. Elles m'ont conduit, d'une part, à généraliser la loi fondamentale des conductibilités moléculaires en l'étendant à d'autres dissolvants que l'eau; d'autre part, à appliquer rationnellement la mesure des conductibilités à l'étude des équilibres chimiques.

A. — Sur la conductibilité électrique des dissolutions salines ou acides de concentration moyenne.

Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XIV, p. 36. — *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 6; t. VII, p. 307 et 311. — *Comptes rendus*, t. CII, p. 1097 et 1372; t. CIII, p. 39; t. CIV, p. 1699; 1886-1888.

Mes recherches antérieures sur la loi des conductibilités moléculaires appelaient divers compléments. La loi limite était connue;

mais comment la conductibilité moléculaire d'un même sel varie-t-elle avec la dilution? Quelle est la valeur absolue de cette conductibilité pour une température et une dilution déterminées? Comment la conductibilité d'un mélange dépend-elle des conductibilités de ses éléments, suivant qu'il y a ou qu'il n'y a pas d'action chimique? Autant de questions d'une importance considérable et qu'il aurait encore convenu d'élucider, quand on n'aurait eu d'autre but que d'écarter les objections possibles et d'asseoir la loi des *conductibilités moléculaires* sur des fondements durables.

1. *Sur la conductibilité du chlorure de potassium dissous.* — Ayant toujours comparé les conductibilités des dissolutions aux conductibilités du chlorure de potassium dissous de même concentration moléculaire, j'étais amené à mesurer en valeur absolue la conductibilité du chlorure de potassium à tous les états de concentration. A cet effet, j'ai d'abord comparé, à la conductibilité du mercure à 0°, la conductibilité d'une dissolution normale de chlorure de potassium aussi à 0° et contenant un équivalent en grammes par litre de dissolution. J'ai ensuite étudié comment varie, entre 0° et 30°, la conductibilité de dissolutions de chlorure de potassium de 3 à 0,001 équivalents par litre.

Les dissolutions contenant moins de 0,1 équivalent par litre se comportent d'une manière particulièrement simple : le coefficient de variation de la conductibilité avec la température est le même pour toutes, et, si l'on désigne par m le nombre d'équivalents de sel par litre, on trouve que la résistance spécifique R_t de ces dissolutions est représentée très exactement par la formule empirique

$$(1) \qquad R_t = 12^{\text{ohms}},332 \frac{1}{m} \frac{1 + 0,2976 m^{\frac{1}{3}}}{1 + 0,0333 t}.$$

2. *Loi de la conductibilité électrique des solutions salines de concentration moyenne.* — On sait déjà qu'entre 0° et 20° la résistance d'une solution saline étendue est représentée par la formule binôme

$$r_t = r_0 \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Le coefficient α, à partir d'une certaine dilution, souvent assez mé-

diocre, ne diffère pas sensiblement de la valeur limite 0,0333 qui convient aux liqueurs les plus étendues. Je désigne les dissolutions qui remplissent cette condition sous le nom de *dissolutions de concentration moyenne*.

J'ai étudié plus spécialement quatre sels : les nitrates de potasse et de plomb, les sulfates de potasse et de zinc, et j'ai établi que tous ces sels se comportent comme le chlorure de potassium, c'est-à-dire qu'on peut représenter leurs résistances spécifiques par la formule

$$R_t = 12^{\text{ohms}},332\ \frac{1}{m}\ \frac{1 + A' m^{\frac{1}{3}}}{1 + 0{,}0333\, t}. \qquad (2)$$

Ainsi, 1° *la résistance moléculaire de tous ces sels tend vers une valeur rigoureusement identique* ($12^{\text{ohms}},332$ *à* 0) *quand la dilution croît indéfiniment, conformément à la loi énoncée dans mon premier Mémoire.*

2° *L'écart d'un même sel par rapport à la loi des équivalents varie en raison inverse de la puissance* $\frac{1}{3}$ *de la concentration, c'est-à-dire, en raison inverse de la distance moyenne de ses molécules.*

3. *Conductibilité des sels anormaux et des acides de concentration moyenne.* — J'ai établi dans mon premier Mémoire la distinction des sels *normaux* (dont la dissolution s'appauvrit également aux deux pôles) et *anormaux* et limité aux premiers la loi des conductibilités moléculaires. Pour les derniers la résistance spécifique des dissolutions de concentration moyenne varie bien proportionnellement à un facteur $1 + A' m^{\frac{1}{3}}$; mais la limite varie, pour une dilution infinie, d'une espèce de sel à une autre; pour les sels de soude (chlorure, nitrate, sulfate et carbonate) cette limite est supérieure de un dixième à la limite commune caractéristique des sels normaux; pour les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique, elle est plus faible dans un rapport voisin de $\frac{1}{3,2}$.

4. *Sur la conductibilité des mélanges sans action chimique et sur la constitution des dissolutions électrolytiques.* — Est-il permis d'assimiler un mélange salin à un conducteur métallique hétérogène, c'est-à-dire, d'admettre que les conductibilités moléculaires s'ajoutent sans se modi-

fier réciproquement. Si cette assimilation est légitime en principe, à quelles restrictions est-elle pratiquement soumise?

On remarquera, en premier lieu, que la conductibilité moléculaire d'un sel dissous varie avec la dilution : la loi énoncée ne serait donc pas applicable à deux dissolutions différemment concentrées d'un même sel; mais l'expérience prouve qu'elle s'applique à deux dissolutions de sels normaux différents de même concentration moléculaire, pourvu que ces sels ne réagissent pas chimiquement l'un sur l'autre : la conductibilité du mélange se calcule alors par une simple règle de moyenne.

On calcule aussi sans peine la conductibilité moléculaire d'un mélange de deux dissolutions salines normales de concentration différente, pourvu qu'on connaisse la loi de variation de conductibilité de chacune d'elles avec la dilution. Il suffira de supposer que, antérieurement au mélange, l'une d'elles a été diluée, l'autre concentrée de telle sorte que, la quantité d'eau totale demeurant la même, les deux liquides ont été amenés à la même concentration moléculaire. La grandeur et le signe de l'écart entre la conductibilité ainsi calculée et la conductibilité moyenne des liqueurs primitives varie suivant la nature du sel et suivant les dilutions employées.

Si, au lieu de mélanger deux sels normaux, on fait un mélange binaire dont l'un au moins des éléments soit un sel anormal ou un acide, *ce n'est plus pour des dissolutions contenant des équivalents égaux que la conductibilité du mélange est rigoureusement égale à la conductibilité moyenne*. Soit, par exemple, un mélange d'azotate de potasse (sel normal) et d'acide azotique à la température de 14°; les dissolutions qui *s'équivalent pour la conservation de la conductibilité* contiendront respectivement 1 équivalent de sel et $\frac{1}{3,359}$ équivalents d'acide. Il est à remarquer que ces dissolutions *s'équivalent aussi pour la loi des conductibilités moléculaires*, c'est-à-dire que, à la limite de dilution, $\frac{1}{3,359}$ équivalents d'acide azotique à la température de 14°, se conduisent comme 1 équivalent de sel neutre. On peut exprimer cette double équivalence en disant que le nombre des *molécules électrolytiques* est le même dans les deux dissolutions considérées.

Comment sont constituées ces molécules électrolytiques? M. Arrhenius, qui a constaté, par rapport aux mélanges de deux acides, des faits

de l'ordre de ceux que je décris ici plus complètement, a admis qu'elles peuvent résulter d'une polymérisation plus ou moins complète de la molécule chimique; j'ai, de mon côté, supposé qu'ils contiennent les éléments de la molécule chimique associés à un plus ou moins grand nombre de molécules d'eau, ce qui me paraît une expression plus directe des faits expérimentaux. Sans attacher à ces spéculations plus d'importance qu'il ne convient, on remarquera que l'hypothèse de M. Arrhenius et la mienne suffisent, chacune de son côté, à interpréter à la fois le phénomène du transport des ions, la loi des conductibilités moléculaires et celle des mélanges, sans faire intervenir aucune propriété nouvelle de la matière ou de l'électricité.

5. *Effet des impuretés de l'eau distillée.* — Une dernière question élucidée dans ce Mémoire est celle de l'effet propre de l'eau distillée dans l'évaluation de la conductibilité des sels à un état de dilution extrême.

La nature des impuretés introduites par l'eau étant de soi inconnue, il résulte de ce qui précède qu'*il n'y a aucun procédé de calcul légitime* pour déduire, de la conductibilité mesurée d'une dissolution saline, la conductibilité moléculaire du sel dissous, dès que la conductibilité de la dissolution est voisine de la conductibilité de l'eau distillée. C'est pourquoi je n'ai jamais employé de concentrations inférieures à 0,001 équivalent en grammes par litre.

Les arguments à l'encontre de la loi des conductibilités moléculaires tirées d'expériences où cette précaution n'a pas été observée seraient donc absolument sans valeur.

B. — Application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques.

Ann. de Chimie et de Physique, 6e série, t. XIV, p. 74. — *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 370. — *Comptes rendus*, t. CIV, p. 1789 et 1839; 1887-1888.

Dans le Mémoire précédent, j'ai montré comment on peut calculer la conductibilité d'un mélange d'électrolytes qui n'exercent pas d'action chimique l'un sur l'autre.

Ces calculs résolvent en principe le problème de l'application de l'électromètre à l'étude des réactions chimiques. En effet, puisque l'on

sait trouver la conductibilité x dans l'hypothèse où il n'y a pas de réaction entre les corps mêlés, on n'aura qu'à mesurer la conductibilité réelle C du mélange pour s'assurer si la réaction se produit ou non. S'il y a une différence, même légère, entre C et x, c'est le signe certain d'une réaction dont l'intensité est d'ailleurs grossièrement proportionnelle à la différence $C - x$.

Le Mémoire actuel a pour objet l'étude d'un certain nombre de cas où il est possible d'aller plus loin et de calculer, avec une approximation assez grande, la proportion dans laquelle les éléments du mélange réagissent.

1° *Double décomposition de sels neutres.* — Soit, par exemple, un mélange à équivalents égaux de sulfate de zinc et d'azotate de potasse. On peut admettre que la réaction a lieu suivant la formule

$$\begin{aligned} ZnO, SO^3 + KO, AzO^5 = (1-y)[ZnO, SO^3 + KO, AzO^5] \\ + y[KO, SO^3 + ZnO, AzO^5]. \end{aligned}$$

Connaissant les conductibilités des quatre sels au degré de dilution employé, on en déduit d'abord celles des deux mélanges binaires; on calcule ensuite y sans difficulté.

2° *Formation de sels doubles.* — On mêle deux dissolutions de sels neutres susceptibles de former un sel double, par exemple, ZnO, SO^3 et KO, SO^3 : il s'agit de trouver la quantité de sel double contenue dans la liqueur. Une difficulté en apparence insurmontable, c'est que, le sel double n'existant pas en dissolution *pure*, mais seulement mêlé aux sels simples qui lui donnent naissance, on ne connaît pas sa conductibilité. Toutefois, on sait, par les Mémoires précédents, qu'un sel double, *en tant qu'il constitue une molécule électrolytique distincte*, doit se conduire, en dissolution très étendue, comme une seule molécule d'un sel simple, c'est-à-dire que $[KO, SO^3 + ZnO^3 SO^3]$ à l'état de sel double se conduit comme le mélange $\frac{KO, SO^3 + ZnO, SO^3}{2}$. On peut, au premier degré d'approximation, étendre cette relation aux dissolutions de concentration moyenne, ce qui fournit la solution immédiate du problème.

On trouve ainsi que la proportion de sel double, toujours très

faible, est augmentée par la présence d'un excès de sulfate de zinc, et tend vers zéro quand la dilution croît indéfiniment.

3° *Formation de sels acides. Exemple du bisulfate de potasse.* — Le cas du mélange d'un acide et d'un sel neutre est l'un des plus délicats que l'électromètre permette d'aborder. Nous savons, en effet, qu'une molécule chimique d'un acide tel que l'acide sulfurique, par exemple, représente plusieurs molécules électrolytiques, et le calcul de la proportion y de sel acide n'est plus abordable que par une méthode d'approximations successives qu'il serait trop long de développer ici.

J'ai démontré : 1° que la proportion y de sel acide tend vers zéro avec la dilution; 2° qu'elle croît à mesure que la température s'élève, tout au moins jusqu'à 35°; 3° qu'elle croît aussi par l'addition au mélange à équivalents égaux d'un excès de l'un quelconque des deux sels composants. Le premier et le troisième résultat avaient été démontrés par M. Berthelot, comme conséquence de l'étude calorimétrique de dissolutions dix fois plus concentrées que les miennes; le deuxième est nouveau et s'accorde avec le fait connu qu'on a recours à des dissolutions *chaudes* et concentrées pour faire cristalliser le bisulfate de potasse.

La concordance des résultats fournis par deux méthodes aussi différentes que celles du calorimètre et de l'électromètre est un sûr garant de l'exactitude de cette dernière. La méthode électrométrique s'applique sans restriction précisément dans le cas où la méthode calorimétrique devient illusoire à cause de l'excessive dilution des liqueurs, ou inapplicable à cause de la température trop élevée à laquelle la réaction se produit.

L'invitation adressée aux jeunes chimistes, à la fin de mon Mémoire, a été entendue par plusieurs. Nous signalerons par ordre de date, comme applications de la méthode électrométrique : 1° plusieurs Mémoires de M. *Foussereau* sur les réactions lentes; 2° les travaux de M. *Negréano* sur l'éthérification; 3° enfin ceux de M. *Daniel Berthelot* sur les conductibilités des acides organiques et de leurs sels, et sur la neutralisation des acides et des bases.

C. — Sur la conductibilité de l'acide azotique et sur une généralisation de la loi des conductibilités moléculaires.

Mémoires publiés par la Société philomathique à l'occasion du Centenaire de sa fondation, p. 137. — *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 526. — *Comptes rendus*, t. CVI, p. 595 et 654; 1888.

La loi des conductibilités moléculaires, que j'ai démontrée dans le cas de dissolutions aqueuses, paraît s'appliquer sans restrictions nouvelles à toute espèce de dissolvants. *Toute molécule électrolytique* M *possède dans un dissolvant donné* C *une même conductibilité électrique, caractéristique du dissolvant, pourvu qu'on n'introduise la substance étrangère qu'en quantité assez minime pour ne pas altérer sensiblement la densité de* C.

Il faut, bien entendu, distinguer entre la molécule électrolytique M du corps dissous et la molécule chimique m de la substance A ajoutée au dissolvant C, puisque A et C peuvent, suivant les cas, réagir l'un sur l'autre, d'après des lois que l'électromètre permettra d'ailleurs de découvrir.

Cette généralisation de la loi des conductibilités moléculaires est la conséquence d'une étude sur la conductibilité des sels, des acides et de l'eau elle-même dissous dans l'acide azotique fumant.

L'avidité de cette substance pour l'eau, l'odeur suffocante et l'action corrosive de ses vapeurs exigeaient l'emploi d'un appareil fermé pour la mesure des résistances. Cet appareil, qui pourra rendre des services dans tous les cas analogues, permet, grâce à un artifice de construction, l'emploi des flacons électrodes comme prises de potentiel, et, par suite, le mode de mesure employé dans tous mes travaux antérieurs.

A. L'acide azotique fumant AzO^5, HO, contenant un léger excès d'eau (0,1 à 0,25 HO), est un corps très faiblement conducteur : on sait qu'il dissout aisément et en abondance les azotates alcalins; ces dissolutions, même quand elles ne contiennent que quelques centièmes d'équivalent de sel par équivalent d'acide, sont beaucoup plus

conductrices que le dissolvant et l'on vérifie sur ces dissolutions très étendues :

1° *Que les accroissements de conductibilité sont, pour un même sel, proportionnels aux poids de sel dissous;*

2° *Qu'ils sont, pour des poids égaux des divers azotates alcalins, en raison inverse de leurs équivalents;* c'est-à-dire que la conductibilité moléculaire de ces divers azotates dissous dans l'acide azotique est la même;

3° *Que la conductibilité moléculaire des azotates alcalins dissous dans l'acide azotique s'écarte peu de la conductibilité des mêmes sels en dissolution aqueuse très étendue.*

L'analogie des deux sortes de dissolutions se poursuit, d'ailleurs, jusque dans les exceptions apparentes à la loi des conductibilités moléculaires.

B. L'addition d'eau à l'acide azotique fumant produit dès l'abord une augmentation de conductibilité sensiblement proportionnelle à la quantité d'eau ajoutée jusque vers $AzO^5, 4HO$.

Si l'on prolonge, par extrapolation, la courbe des conductibilités jusqu'à AzO^5HO, on trouve que la conductibilité de cet acide, exactement monohydraté, est presque nulle. La conductibilité de l'acide azotique plus étendu est donc liée à l'existence de molécules électrolytiques résultant de la combinaison des corps AzO^5HO et HO qui, par eux-mêmes, ne sont pas des électrolytes.

La marche des conductibilités, la manière dont une électrode de platine se polarise dans ces diverses solutions, prouvent que, de AzO^5HO à $AzO^5, 4HO$, la liqueur contient en proportion régulièrement croissante un même électrolyte qui ne peut être que $AzO^5, 4HO$ lui-même ou un acide encore plus hydraté.

Les conclusions relatives aux liqueurs plus étendues ne sont pas susceptibles d'être présentées avec la même netteté. On reconnaît cependant, dans l'électrolyse des dissolutions d'acide azotique, trois phases, caractérisées par la valeur de la force électromotrice de polarisation ainsi que par la nature des produits de l'électrolyse : la première de AzO^5HO à $AzO^5, 4HO$; la seconde de $AzO^5, 4HO$ à la liqueur de conductibilité maximum; la troisième de cette dernière liqueur jusqu'aux dissolutions les plus étendues.

D. — Remarques sur la conductibilité et le mode d'électrolyse des dissolutions concentrées d'acide sulfurique.

Comptes rendus, t. CVIII, p. 393; 1889.

L'étude des conductibilités des dissolutions concentrées d'acide sulfurique montre un minimum très net pour $SO^3, 2HO$. Cet hydrate est caractérisé par tout un ensemble de propriétés physiques, qui permettraient d'en affirmer l'existence, alors même qu'on ne l'aurait pas obtenu cristallisé.

Les dissolutions plus ou moins concentrées que $SO^3, 2HO$ doivent être considérées comme des dissolutions de cet hydrate soit dans SO^3, HO, soit dans l'eau en excès, tout au moins jusque vers $SO^3, 6HO$ ou $SO^3, 7HO$. Le mode normal de son électrolyse paraît être le dédoublement en hydrogène et radical électronégatif SO^3HO^2 qui, lui-même, éprouve en présence de l'eau une décomposition secondaire en acide sulfurique et eau oxygénée. L'eau oxygénée qui apparaît autour du pôle positif serait donc un produit *normal* de cette électrolyse.

E. — Nouvelle méthode pour la mesure de la conductibilité électrique des sels fondus (en commun avec M. Poincaré).

Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XVII, p. 52 — *Journal de Physique*, 2e série, t. VIII, p. 368. — *Comptes rendus*, t. CVII, p. 88 et 332; 1888-1889.

Au moment où ces recherches ont été entreprises, on ne possédait qu'un petit nombre de mesures absolues relatives à la conductibilité des sels fusibles à basse température. Les meilleures, dues à M. Foussereau, ne comportaient pas une approximation supérieure à $\frac{1}{20}$.

Nous avons essayé d'appliquer au cas des sels fondus la méthode électrométrique, telle que je l'ai décrite et pratiquée dans mes Mémoires antérieurs. Les principales difficultés à vaincre consistaient, d'une part, dans la conductibilité propre que le verre acquiert à haute température; d'autre part, dans le choix et la disposition d'électrodes parasites impolarisables dans les conditions de l'expérience. Nous sommes parvenus à surmonter ces difficultés, la première en chauffant les

tubes à résistance au bain d'air, la seconde en établissant la communication de mes flacons électrodes avec les tubes à résistance par l'intermédiaire de mèches d'amiante imbibées, sous une pression convenable, d'une dissolution du sel que l'on étudie; ces mèches d'amiante se trouvent ainsi imprégnées de dissolution saline à leur partie supérieure, de sel fondu à leur partie inférieure, et elles possèdent une conductibilité suffisante pour établir la communication.

Les expériences ont pu être poussées jusqu'au delà de 500°; leur précision peut être évaluée à $\frac{1}{200}$. On s'est borné à l'étude de deux sels : l'azotate de potasse, l'azotate de soude et leurs mélanges.

Nous avons prouvé :

1° *Que la conductibilité des sels fondus étudiés est bien représentée par une fonction linéaire croissante de la température;*

2° *Que la conductibilité des mélanges d'azotates de potasse et de soude peut être exactement calculée par une simple règle de moyenne.* On sait qu'il en est de même de la conductibilité d'un mélange de deux dissolutions salines de même concentration sans action chimique l'une sur l'autre.

Ce Mémoire a servi de point de départ aux recherches entreprises à mon laboratoire par M. L. Poincaré, mon élève, *Sur la conductibilité et l'électrolyse des sels fondus*. Dans ce travail, qui lui a valu le titre de docteur, M. Poincaré a généralisé les lois précédentes, en étudiant toute une série de sels fusibles au-dessous de 1000°; il a montré notamment que, quand la conductibilité d'un mélange de sels fondus s'écarte de la moyenne calculée, c'est le signe d'une réaction chimique, dont on peut fixer les limites d'après les règles que j'ai établies dans mon Mémoire *Sur l'application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques*.

F. — Sur l'emploi des courants alternatifs pour la mesure des résistances liquides (en commun avec M. Foussereau).

Comptes rendus, t. CI, p. 373. — *Journal de Physique*, 2e série, t. IV, p. 419.

Ces expériences ont été faites en vue de comparer, au point de vue de leur exactitude et des limites de leur application, les deux méthodes

usitées respectivement en Allemagne et en France pour la mesure de la résistance des électrolytes : la méthode des courants alternatifs et la méthode électrométrique.

Elles ont établi la supériorité incontestable de cette dernière méthode pour le cas où le circuit contient de très grandes résistances et, par conséquent, pour l'étude de la conductibilité des dissolutions très étendues. Si le circuit comprend de grandes résistances métalliques, la méthode des courants alternatifs exige que celles-ci soient dénuées de self-induction, ce qui n'est que très imparfaitement réalisé dans la plupart des boîtes de résistance commerciales. Si l'on se met à l'abri de cet inconvénient, la précision relative des mesures demeure encore très inférieure à celle que comporte, avec des résistances égales, la méthode électrométrique.

A l'occasion de ces expériences, nous avons été conduits à construire un nouveau rhéostat à liquide impolarisable et à très grande résistance dont la description est donnée dans le Mémoire.

RECHERCHES SUR LES DIÉLECTRIQUES ET EN PARTICULIER SUR LE MICA.

On admet depuis Faraday que, si l'on remplace la lame d'air d'un condensateur plan par une lame isolante solide ou liquide, la charge du condensateur se trouve multipliée par un coefficient spécifique $k > 1$ qu'on nomme *pouvoir inducteur spécifique* ou *constante diélectrique* et qui, d'après Maxwell, devrait être égal au carré de l'indice de réfraction.

Gaugain ayant établi que la charge d'un condensateur à lame diélectrique est, en général, fonction du temps, on a attribué la variation de la charge à des causes perturbatrices plus ou moins bien définies (*conductibilité, pénétration des charges*), et les expérimentateurs ont désormais cherché à s'en affranchir par l'usage de fréquentes inversions de potentiel (emploi de la bobine de Ruhmkorff, des oscillations hertziennes). Suivant l'état des substances étudiées, leurs expériences ont tantôt infirmé, tantôt vérifié d'une manière plus ou moins grossière, la relation proposée par Maxwell.

Ayant en vue d'éclaircir cette question controversée et confuse,

ainsi que d'autres plus ou moins connexes, j'ai pensé qu'il y aurait intérêt à reprendre *ab ovo* l'étude des diélectriques en m'astreignant à ne faire usage que de méthodes d'une extrême simplicité théorique.

J'ai borné provisoirement mon étude au mica muscovite employé à la fabrication des condensateurs étalons. J'ai publié à ce sujet quatre Notes dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et deux Mémoires, le premier dans le *Journal de Physique* et le second dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

A. — Sur les condensateurs en mica.

Journal de Physique, 2e série, t. IX, p. 288. — *Comptes rendus*, t. CX, p. 846; 1890.

On explique souvent les décharges résiduelles des condensateurs par une pénétration plus ou moins profonde, dans la masse du diélectrique, des électricités opposées des armatures. S'il en était ainsi et si l'on disposait un condensateur suffisamment mince en communication permanente avec les deux pôles d'une pile, les électricités cheminant dans la masse du diélectrique finiraient par se réunir, et, au bout d'un temps suffisant, un courant uniforme traverserait le circuit métallique du condensateur. L'intensité de ce courant serait, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la surface des armatures.

Pour savoir ce qu'il en faut penser, j'ai employé un condensateur étalon de M. Carpentier; j'ai introduit, entre le condensateur et la pile, une résistance en graphite très considérable et mesuré, à l'aide de l'électromètre capillaire, la différence de potentiel aux deux extrémités de cette résistance, proportionnelle, à chaque instant, à l'intensité du courant dans le circuit conducteur. Cette intensité, toujours considérable au début, tend, en général, vers une limite finie excessivement faible, *d'ailleurs indépendante de la capacité prise sur l'étalon, c'est-à-dire de la surface des armatures* : ce courant limite tient donc exclusivement au défaut d'un isolement *absolu* des fils et de l'électromètre, non au passage de l'électricité *à travers* le diélectrique. La *pénétration de l'électricité* n'a donc pas d'effet mesurable. Si l'on voulait attribuer au mica une résistance spécifique proprement dite, celle-ci ne saurait être inférieure à $3{,}19.10^{19}$ ohms. Ce serait la résis-

tance d'une colonne de mercure de 1^{mmq} de section, et de longueur telle que la lumière, se propageant dans le vide, mettrait plus de 3000 ans à se transporter d'une extrémité à l'autre de la colonne.

La charge et la décharge résiduelles d'un condensateur ne paraissent pas susceptibles d'une explication simple fondée sur l'assimilation directe du diélectrique à un conducteur polarisable. Mais on peut signaler l'analogie étroite de ces phénomènes avec les phénomènes résiduels qui accompagnent la déformation d'un solide élastique (*élasticité résiduelle*), ou l'aimantation des substances douées de pouvoir coercitif.

B. — Étude des propriétés diélectriques du mica.

Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XXIV, p. 391. — *Comptes rendus*, t. CX, p. 1362; t. CXII, p. 931 et 1310; 1890-1891.

Ce Mémoire se divise en deux Parties :

Dans la première, j'ai étudié les courants de charge et de décharge des condensateurs étalons de grande capacité;

Dans la seconde, j'ai opéré sur des lames de mica que j'ai armées moi-même, et dont j'ai mesuré la constante diélectrique et les résidus. Comme corollaire, j'ai indiqué quelques règles nouvelles relatives à la construction des condensateurs étalons.

I. — Étude des condensateurs étalons.

Pour étudier le résidu d'un condensateur étalon, il est indispensable de se placer dans des conditions d'une extrême simplicité. Je suppose :

1° Qu'un condensateur dont les deux armatures étaient en communication depuis un temps illimité est placé, à un moment donné, dans le circuit d'une pile impolarisable, et que la résistance totale de la pile et du circuit métallique est négligeable;

2° Qu'un condensateur chargé, pendant un temps illimité, par une pile constante, est fermé sur lui-même, à un moment donné, par un circuit métallique de résistance négligeable.

Je détermine, dans les deux cas, la variation de la charge du condensateur à une époque arbitrairement choisie, et je prouve que la charge

absorbée dans le premier cas, entre θ et $\theta + t$, est intégralement restituée dans le second entre les mêmes limites de durée : tous les résidus partiels sont donc égaux, et il en est de même du résidu total, c'est-à-dire que la totalité de la charge reçue par le condensateur est, en définitive, restituée par lui sans aucune perte.

Les méthodes que j'ai employées consistent à emmagasiner dans un condensateur auxiliaire B la charge absorbée ou restituée entre θ et $\theta + t$ par le condensateur A que l'on étudie (ou une charge proportionnelle). On mesure la charge de B en déchargeant ce condensateur sur un électromètre capillaire de M. Lippmann, calibré à cet effet. Ces méthodes offrent l'avantage d'une sensibilité invariable dans toute la série des expériences.

Celles-ci ont porté sur des durées variant de $0^s,001$ à 4000^s. Pour les durées les plus courtes, j'ai fait usage de commutateurs et d'interrupteurs automatiques réglés par un pendule de torsion, qui se prête avec toute la précision désirable à la réalisation des diagrammes de commutation les plus compliqués.

En résumé, le résidu formé ou restitué entre t et $t + \theta$ s'est trouvé représenté par une formule à deux constantes

$$(1) \qquad (\mathrm{R})_{\theta}^{\theta+t} = \mathrm{A}[(t+\theta)^c - \theta^c]$$

qui, étant vraie quel que soit θ, peut être étendue à $\theta = 0$.

Le résidu total de o à t est donc

$$(2) \qquad \mathrm{R}_0^t = \mathrm{A}t^c.$$

On trouve qu'il ne forme jamais qu'une très petite fraction de la charge principale.

II. — Constante diélectrique du mica.

1. *Constante diélectrique.* — Des méthodes calquées sur celles qui ont servi à l'étude des condensateurs étalons permettent de mesurer la charge principale ou les résidus d'une lame de mica unique.

Les lames des condensateurs étalons sont armées de feuilles d'étain qui sont collées au mica par un peu de vernis à la gomme laque. Ayant essayé de mesurer la constante diélectrique de lames ainsi préparées, j'ai dû bien vite y renoncer, leur capacité variant dans un rapport

considérable sous l'effet d'une pression extérieure et paraissant parfois presque indépendante de l'épaisseur.

Tous ces inconvénients ont disparu en employant, au lieu de lames étamées, des lames de mica argentées sur leurs deux faces par le procédé Martin. La pression est sans influence sur ces lames et leur capacité varie exactement en raison inverse de l'épaisseur : le mica présente donc à la température ordinaire une constante diélectrique bien déterminée, que j'ai trouvée égale à 8. On retrouve le même nombre en remplaçant l'argent par du mercure, ou même par des armatures d'étain, mais à la condition d'établir la continuité entre l'étain et le mica par un liquide faiblement conducteur.

2. *Application à la construction des étalons de capacité.* — Les résultats incohérents et beaucoup trop faibles obtenus par le montage ordinaire à l'étain s'expliquent par la présence entre le métal et le mica de minces couches d'air qui équivalent électriquement à une augmentation huit fois plus forte de l'épaisseur du mica.

Sur mes indications, M. Carpentier va remplacer, dans la construction des étalons, les lames étamées par des lames argentées. Ces appareils deviendront moins coûteux et plus portatifs; ils offriront surtout plus de garanties au point de vue de leur conservation et de l'invariabilité de leur capacité.

3. *Résidus.* — La loi générale du résidu est la même pour les lames argentées que pour les étalons étudiés précédemment.

Il en résulte que la valeur trouvée ci-dessus pour la constante diélectrique ne serait que fort peu diminuée si on la rapportait fictivement à une durée de charge nulle.

Si les lames argentées ont été mal préparées ou chauffées trop longtemps, elles offrent un résidu très fort d'origine presque exclusivement superficielle. car un simple lavage des bords, suivi d'une dessiccation modérée à l'étuve, le réduit à presque rien. Il semble toutefois qu'il y ait, pour chaque lame, un certain résidu minimum d'origine profonde, car on peut accroître l'importance relative des bords (soit en subdivisant la lame ou en y pratiquant des indentations), sans modifier beaucoup la valeur proportionnelle du résidu minimum.

4. *Effet de la température.* — Il était particulièrement intéressant de savoir ce que deviennent la constante diélectrique et les résidus quand on fait varier la température dans des limites très larges.

De 100 à 300°, on ne rencontre pas de difficultés bien graves. Mais au delà de 300° l'argenture est rapidement attaquée au contact de l'air, et j'ai dû la protéger par une couche épaisse de cuivre électrolytique, ce qui m'a permis de pousser les mesures jusqu'au voisinage de 400°.

J'ai constaté ainsi qu'au-dessus de 200° les lames argentées acquièrent une *conductibilité superficielle* qui croît avec le temps et d'autant plus vite que la température est plus élevée. Cette conductibilité est liée à une altération superficielle du mica, car elle se conserve partiellement à froid, et on la fait disparaître par des lavages.

Quant aux résidus, ils n'ont de signification absolument précise que dans les limites de température où il n'y a pas de conductibilité appréciable. Ils croissent rapidement au-dessus de 100°, mais le coefficient c de l'exponentielle (2) est tel que la valeur totale du résidu au bout de $0'',1$, par exemple, n'est toujours qu'une fraction insignifiante de la charge.

5. *Invariabilité de la constante diélectrique.* — On peut toujours réduire suffisamment la durée des expériences, pour avoir le droit de faire abstraction de la conductibilité dont l'effet est proportionnel au temps. En étudiant dans ces conditions la charge totale d'une lame argentée, même au voisinage de 400°, on trouve pour la charge limite, rapportée fictivement à une durée nulle, une valeur invariable qui se confond, au degré de précision des mesures, avec la charge limite mesurée à froid.

Ainsi, par ces expériences, la constante diélectrique du mica, rapportée fictivement à une durée nulle, se révèle comme un élément d'une remarquable fixité, que des variations de la température de 300° à 400° altèrent fort peu, tandis que, dans le même intervalle, les résidus varient dans un rapport énorme.

En ce qui concerne la relation de Maxwell $k = n^2$, il ressort de l'ensemble de ce Travail qu'*elle ne s'applique pas au mica,* même de loin, quelque faible que l'on suppose la durée de charge.

MÉMOIRES DIVERS.

Sur la conductibilité électrique du mercure et des métaux purs aux basses températures (en commun avec M. L. Cailletet).

Comptes rendus, t. C, p. 1188; *Journal de Physique*, 2e série, t. IV, p. 297; 1885.

Les expériences de Matthiessen, effectuées entre 0° et 100°, avaient montré que, dans ces limites, la résistance d'un métal pur croît à peu près linéairement; que le coefficient moyen de variation de la résistance diffère peu d'un métal à un autre et s'éloigne toujours assez peu de $\frac{1}{273}$, c'est-à-dire du nombre qui exprime le coefficient de dilatation des gaz parfaits. Si cette loi était rigoureuse, la résistance d'un métal pur pourrait servir à définir et à mesurer les températures très basses pour lesquelles les indications des thermomètres à gaz perdent leur signification précise. Il y avait donc intérêt à opérer des mesures de conductibilité électrique sur divers métaux portés aux températures les plus basses possible.

Nos expériences s'étendent de 0° à − 100° et à − 123°. Elles ont porté sur le mercure, l'argent, l'aluminium, le magnésium, le cuivre, l'étain et le fer. Le mercure était contenu dans un tube de verre capillaire et contourné en spirale; les autres métaux étaient en fils enroulés sur des bobines creuses d'ébonite. Le tube ou les bobines logeaient à leur intérieur le réservoir d'un thermomètre à hydrogène et le tout plongeait directement soit dans la glace, soit dans un bain de chlorure de méthyle additionné ou non d'acide carbonique solide, soit enfin dans l'éthylène liquide. Ces bains étaient agités par un courant d'air sec.

En ce qui concerne le mercure, nous avons établi les premiers, ce qui a été confirmé depuis par d'autres expérimentateurs, qu'au moment où ce métal se solidifie, sa résistance tombe brusquement au $\frac{1}{4}$ de sa valeur; après quoi la résistance du mercure solide décroît régulièrement, avec un coefficient de variation près de cinq fois plus fort que celui qui convient au mercure liquide, mais très voisin de ceux qui correspondent aux autres métaux solides.

Pour tous les métaux étudiés la résistance entre 0 et − 100° peut

être considérée comme une fonction linéaire de la température; mais chaque métal est caractérisé par un coefficient de variation particulier, en général supérieur au coefficient de dilatation des gaz. Il en résulte que la résistance des métaux purs, tout en fournissant un procédé très commode pour repérer les basses températures, ne se prête pas à une définition rigoureuse de ces températures en dehors des limites où la comparaison avec le thermomètre à hydrogène a pu être poursuivie.

Sur les chaleurs latentes de vaporisation.

Journal de Physique, 2e série, t. IV, p. 26; 1885.

Si, dans la formule bien connue des chaleurs latentes

$$L = \frac{T}{E}(u' - u)\frac{dp}{dt},$$

on néglige le volume spécifique u du liquide par rapport à celui u' de la vapeur et qu'on attribue à cette dernière une densité normale; si, de plus, on admet la loi approximative de Dalton, d'après laquelle toutes les vapeurs auraient la même force élastique à des températures également éloignées de leurs points d'ébullition, on est conduit à la loi approchée suivante : *Les chaleurs latentes moléculaires mesurées aux températures d'ébullition normales sont proportionnelles aux carrés des températures absolues d'ébullition.*

Cette loi est approximativement vérifiée pour l'eau, l'aldéhyde, l'acétone, les alcools, les éthers, etc.

Sur la chaleur spécifique des vapeurs saturées.

Journal de Physique, 2e série, t. IV, p. 28; 1885.

On peut considérer la chaleur spécifique d'une vapeur saturée comme la différence de deux quantités essentiellement positives : d'une part, la chaleur spécifique sous pression constante, d'autre part la chaleur dégagée par une compression de la vapeur égale à $\frac{1}{p}\frac{dp}{dt}$. Pour une vapeur qui s'écarte peu des propriétés des gaz parfaits, même au voisinage de la saturation, cette dernière quantité de chaleur peut être

approximativement calculée. La formule à laquelle on arrive ainsi met en évidence une série de propriétés connues de la chaleur spécifique des vapeurs saturées; appliquée à l'eau, elle fournit des valeurs très voisines de celles que l'on calcule par la formule exacte; d'où il résulte qu'on ne commet qu'une erreur assez faible en assimilant la vapeur d'eau à un gaz parfait, même au voisinage de la saturation.

Sur le travail interne dans les gaz.

Journal de Physique, 2ᵉ série, t. VIII, p. 20; 1889.

Sir W. Thomson et Joule ont appliqué les résultats de leurs expériences classiques *Sur les effets thermique des fluides en mouvement* à l'*établissement de l'équation approximative de l'élasticité des gaz.*

La marche adoptée par ces savants a l'inconvénient de s'appuyer sur des lois expérimentales déduites de la mesure de quantités très petites et, par conséquent, très incertaines. Or on possède aujourd'hui un très bel ensemble de mesures relatives à la compressibilité et à la dilatation des gaz, et l'on sait que deux formules proposées, l'une par van der Waals, l'autre par Clausius, s'accordent, la première assez approximativement, la seconde à peu près exactement avec les résultats de ces mesures directes. Il est donc plus logique de suivre aujourd'hui une marche inverse de celle qui a été adoptée par Thomson et Joule, et de déduire des formules de van der Waals et de Clausius les lois du travail interne des gaz et celles qui en résultent pour les abaissements de température correspondant aux expériences de Thomson et Joule.

En suivant cette voie, on démontre que les abaissements de température doivent être proportionnels aux chutes de pression, ainsi que l'avaient trouvé MM. Thomson et Joule, mais que ces abaissements dépendent de la température absolue suivant des lois plus compliquées que celle qui avait été annoncée.

En ce qui concerne la valeur absolue des abaissements de température, les nombres de MM. Thomson et Joule s'écartent notablement des nombres fournis par la formule de van der Waals, tandis qu'ils ne diffèrent de ceux fournis par la formule de Clausius que par des quantités inférieures aux erreurs d'expérience.

Cours de Physique de l'École Polytechnique,

par M. Jamin. 4e édition, entièrement refondue, par M. E. Bouty.

La troisième édition de ce Traité, publiée en collaboration par MM. Jamin et Bouty, a été épuisée presque aussitôt après la publication de son dernier Volume.

Cette quatrième édition est, à bien des égards, un Livre nouveau. Déjà, au cours de la publication de l'édition précédente, des événements tels que l'apparition des premiers travaux du Bureau international des Poids et Mesures, l'adoption universelle du système C.G.S., l'Exposition d'électricité et le Congrès des électriciens, enfin des changements importants apportés aux programmes d'admission de l'École Polytechnique, modifièrent le point de vue où devait se placer l'auteur d'un Traité général, ce qui ne fut pas sans nuire à l'unité du Livre et aurait suffi à en exiger la revision. Mais il faut surtout se rendre compte de la transformation qu'ont subie depuis quelques années, en partie sous l'influence même de la troisième édition de ce Traité, l'enseignement de la Physique dans les grandes Écoles et dans les Facultés des Sciences, ainsi que les examens de licence et d'agrégation. Au lieu de s'attarder à décrire et à discuter de vieilles expériences, une génération nouvelle de professeurs a fait porter son enseignement et ses exigences sur les parties les plus récentes de la Science; aussi des innovations qui auraient pu passer pour téméraires au moment où elles furent introduites dans ce Traité se sont-elles si rapidement généralisées qu'il a paru indispensable de pousser à fond, dans l'édition actuelle, la transformation entreprise non sans quelque timidité en 1878.

Sans entrer dans des détails qui seraient ici hors de leur place, on se bornera à dire que l'ordre général des matières a été rendu plus rationnel, et que *le tiers du texte* tout au moins a été écrit à nouveau d'une manière complète. Les changements et les additions les plus considérables se rapportent à la *Physique moléculaire*, à l'*étude générale des radiations* et surtout aux diverses branches de l'*électricité*.

17884 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.